



#5
11036 U.S. PRO
09/812309
03/20/01

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 100 14 006.8

Anmeldetag: 22. März 2000

Anmelder/Inhaber: Aventis CropScience GmbH, Berlin/DE

Bezeichnung: Heterocyclische Acylsulfimine, Verfahren zu ihrer Herstellung, sie enthaltende Mittel und ihre Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel

IPC: C 07 D, A 01 N

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 7. November 2000
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

fuiber

Seller

Beschreibung

5

Heterocyclische Acylsulfimine, Verfahren zu ihrer Herstellung, sie enthaltende Mittel und ihre Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel

10 Die Erfindung betrifft heterocyclische Acylsulfimine, Verfahren zu ihrer Herstellung, sie enthaltende Mittel sowie ihre Verwendung zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere Arthropoden, wie Insekten und Acarina, und Helminthen.

15 Wegen des enormen Schadens, den Insekten beispielsweise durch Fraß an Nutzpflanzen, Lebensmittelvorräten, Holz und Textilien oder auch durch Krankheitsübertragung auf Mensch, Haustiere und Nutzpflanzen verursachen, ist die Verwendung von Insektiziden oder Repellentien nach wie vor unverzichtbar. Insektizide sind ein wichtiger Bestandteil der integrierten Schädlingskontrolle und tragen entscheidend zu Ernteertrag und Kontinuität der Ernten in aller Welt bei.

Aus EP-A 0 580 374 sind Trifluormethylpyridinamide als Schädlingsbekämpfungsmittel bekannt.

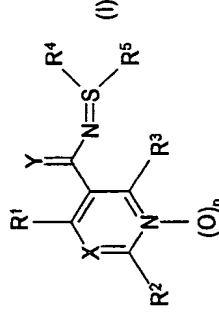
25 Da sich aber die ökologischen und ökonomischen Anforderungen an moderne Insektizide laufend erhöhen, beispielsweise was Toxizität, Selektivität, Aufwandmenge, Rückstandsbildung und günstige Herstellbarkeit angeht, und außerdem z.B. Probleme mit Resistenzen auftreten können, besteht die ständige Aufgabe, neue Insektizide zu entwickeln, die zumindest in Teilbereichen Vorteile gegenüber den bekannten aufweisen.

30

Es wurde gefunden, daß Verbindungen der allgemeinen Formel (I), gegebenenfalls auch als Salze, ein gutes Wirkungsspektrum gegenüber tierischen Schädlingen bei gleichzeitig guter Pflanzenverträglichkeit und günstigen toxikologischen Eigenschaften gegenüber Säugetieren und aquatischen Lebewesen aufweisen.

5

Gegenstand der Erfindung sind daher Acylsulfimine der Formel (I) und deren Salze,



10

wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen haben:

15 X ist CH oder N;

Y ist O oder S;

n 0 oder 1;

R¹ ist C₁-C₆ Haloalkyl;

R², R³

20 sind gleich oder verschiedenen H, Halogen oder eine verzweigte oder unverzweigte (C₁-C₆) Alkylgruppe, wobei eine oder zwei CH₂-Gruppen durch -O- oder -S- oder -N(C₁-C₆)-Alkyl ersetzt sein können, mit der Maßgabe, daß Heteroatome nicht benachbart sein dürfen;

R⁴, R⁵ sind gleich oder verschiedenen R⁶, -C(W)R⁷, -C(=NOR⁷)R⁷, -

C(=NNR⁷)R⁷, -C(=W)OR⁷, -C(=W)NR⁷, -OC(=W)R⁷, -OC(=W)OR⁷,

25 -NR⁷C(=W)R⁷, -N(C(=W)R⁷)₂, -NR⁷C(=W)OR⁷, -C(=W)NR⁷-NR⁷, -C(=W)NR⁷-NR⁷[C(=W)R⁷], -NR⁷-C(=W)NR⁷, -NR⁷-NR⁷C(=W)R⁷,

-NR⁷-N(C(=W)R⁷)₂, -N[(C(=W)R⁷)-NR⁷]-NR⁷, -NR⁷-NR⁷[(C(=W)WR⁷)],

-NR⁷[(C(=W)NR⁷)₂], -NR⁷[C(=NR⁷)R⁷], -NR⁷(C=NR⁷)NR⁷, -O-NR⁷,

-O-NR⁷(C(=W)R⁷), -SO₂NR⁷, -NR⁷SO₂R⁷, -SO₂OR⁷, -OSO₂R⁷,

30 -OR⁷, -NR⁷, -SR⁷, -SIR⁷, -PR⁷, -P(=W)R⁷, -SOR⁷, -SO₂R⁷, -PW₃R⁷;

oder

- R^4 und R^5 bilden zusammen mit dem Schwefel, an den sie gebunden sind, ein drei- bis achtliebiges, gesättigtes oder ungesättigtes, gegebenenfalls ein- oder mehrfach, vorzugsweise durch Reste R^8 , substituiertes Ringsystem, das gegebenenfalls 1 bis 4 weitere Heteroatome enthält, wobei zwei oder mehrere der Substituenten gegebenenfalls ein oder mehrere weitere Ringsysteme bilden;
- ist O oder S;
- R^6 ist gleich oder verschieden (C_1-C_{20}) -Alkyl, (C_2-C_{20}) -Alkinyl, (C_3-C_6) -Cycloalkyl, (C_4-C_6) -Cycloalkenyl, (C_6-C_{10}) -Cycloalkinyl, Aryl oder Heterocyclyl; wobei die genannten Reste gegebenenfalls ein- oder mehrfach, vorzugsweise durch Reste R^8 , substituiert sein können;
- R^7 ist gleich oder verschieden H oder R^6 .
- Bevorzugt haben die Symbole und Indizes in der Formel (I) folgende Bedeutungen:
- X ist vorzugsweise CH.
- Y ist vorzugsweise O.
- n ist vorzugsweise 0.
- R^1 ist vorzugsweise ein- oder mehrfach durch F und/oder Cl substituiertes (C_1-C_6) -Alkyl, besonders bevorzugt CF_3 , CHF_2 oder CF_2Cl , ganz besonders bevorzugt CF_3 .
- R^2, R^3 sind vorzugsweise H, Halogen, $N(C_1-C_6)_2$, besonders bevorzugt H.
- R^4, R^5 sind vorzugsweise OR^7 , NR^7_2 oder R^7 .

Als Substituenten an den Resten R^4 , R^5 sind bevorzugt Gruppen R^8 , mit der folgende Bedeutung:

- R^8 ist gleich oder verschieden R^9 oder zwei Reste R^9 bilden zusammen mit den Atomen, an die sie gebunden sind, ein drei- bis achtliebiges, gesättigtes oder ungesättigtes, gegebenenfalls mit einem oder mehreren Reten R^9 , substituiertes Ringsystem, das gegebenenfalls auch weitere Heteroatome, vorzugsweise O, N, S, SO_x und SO_2 , enthält.
- ist gleich oder verschieden R^{10} , R^{11} , $-C(W)R^{10}$, $-C(=NOR^{10})R^{10}$, $-C(=NNR^{10}_2)R^{10}$, $-C(=W)OR^{10}$, $-C(=W)NR^{10}_2$, $-OC(=W)R^{10}$, $-OC(=W)OR^{10}$, $-NR^{10}C(=W)R^{10}$, $-N(C(=W)R^{10})_2$, $-NR^{10}C(=W)OR^{10}$, $-C(=W)NR^{10}_2$, $-C(=W)NR^{10}_2-NR^{10}C(=W)R^{10}$, $-NR^{10}C(=W)NR^{10}_2$, $-NR^{10}N(C(=W)R^{10})_2$, $-N(C(=W)R^{10})_2-NR^{10}C(=W)NR^{10}_2$, $-NR^{10}N(C(=W)WR^{10})_2$, $-NR^{10}N(C(=W)NR^{10}_2)_2$, $-NR^{10}C(=NR^{10}_2)R^{10}$, $-O-NR^{10}_2$, $-O-NR^{10}_2(C(=W)R^{10})$, $-SO_2NR^{10}_2$, $-NR^{10}SO_2R^{10}$, $-SO_2OR^{10}$, $-OSO_2R^{10}$, $-OR^{10}$, $-NR^{10}_2$, $-SR^{10}$, $-SiR^{10}_3$, $-PR^{10}_2$, $-P(=W)R^{10}_2$, $-SOR^{10}$, $-SO_2R^{10}$, $-PW_2R^{10}_2$, $-PW_3R^{10}_3$.
- ist gleich oder verschieden (C_1-C_6) -Alkyl, (C_2-C_6) -Alkenyl, (C_2-C_6) -Alkinyl, (C_3-C_6) -Cycloalkyl, (C_4-C_6) -Cycloalkenyl, (C_3-C_6) -Cycloalkyl- (C_1-C_4) -Alkyl, (C_4-C_6) -Cycloalkenyl- (C_1-C_4) -Alkyl, (C_3-C_6) -Cycloalkyl- (C_1-C_4) -Alkenyl, (C_4-C_6) -Cycloalkenyl- (C_1-C_4) -Alkenyl, (C_1-C_6) -Alkyl- (C_3-C_6) -Cycloalkyl, (C_2-C_6) -Alkenyl- (C_3-C_6) -Cycloalkyl, (C_2-C_6) -Alkyl- (C_4-C_6) -Cycloalkenyl, (C_2-C_6) -Alkenyl- (C_3-C_6) -Cycloalkyl, (C_1-C_6) -Alkyl- (C_4-C_6) -Cycloalkenyl, (C_2-C_6) -Alkenyl- (C_3-C_6) -Cycloalkenyl, Aryl, Heterocyclyl;
- wobei die genannten Reste gegebenenfalls mit einem oder mehreren Resten R^{11} substituiert sind;
- ist gleich oder verschieden Halogen, Cyano, Nitro, Hydroxy, Thio, Amino, Formyl, (C_1-C_6) -Alkoxy, (C_2-C_6) -Alkenyloxy, (C_2-C_6) -Alkinyloxy, (C_1-C_6) -Halobalkyloxy, (C_2-C_6) -Halobalkenlyloxy, (C_2-C_6) -Halobalkinyloxy, (C_3-C_6) -Cycloalkoxy, (C_4-C_6) -Cycloalkenlyloxy, (C_3-C_6) -Halocycloalkoxy,

Alkyl-(C₂-C₆)-Cycloalkenylsulfonyl, (C₂-C₆)-Alkenyl-(C₄-C₈)-
Cycloalkenylsulfonyl, (C₁-C₆)-Alkylsulfonyl, (C₂-C₆)-Alkenylsulfonyl,
(C₂-C₆)-Alkylsulfonyl, (C₁-C₆)-Haloalkylsulfonyl, (C₂-C₆)-
Haloalkenylsulfonyl, (C₂-C₆)-Haloalkinylsulfonyl, (C₃-C₆)-
Cycloalkylsulfonyl, (C₄-C₆)-Cycloalkenylsulfonyl, (C₃-C₆)-
Halocycloalkylsulfonyl, (C₄-C₆)-Halocycloalkenylsulfonyl, (C₃-C₆)-
Cycloalkyl-(C₁-C₄)-Alkylsulfonyl, (C₄-C₆)-Cycloalkenyl-(C₁-C₄)-
Alkylsulfonyl, (C₃-C₆)-Cycloalkyl-(C₂-C₄)-Alkenylsulfonyl, (C₄-C₆)-
Cycloalkenyl-(C₁-C₄)-Alkenylsulfonyl, (C₁-C₆)-Alkyl-(C₃-C₆)-
Cycloalkylsulfonyl, (C₂-C₆)-Alkenyl-(C₃-C₆)-Cycloalkylsulfonyl, (C₂-C₆)-
Alkyl-(C₃-C₆)-Cycloalkylsulfonyl, (C₁-C₆)-Alkyl-(C₄-C₈)-
Cycloalkenylsulfonyl, (C₂-C₆)-Alkenyl-(C₄-C₈)-Cycloalkenylsulfonyl,
(C₁-C₆)-Alkylamino, (C₂-C₆)-Alkenylamino, (C₂-C₆)-Alkylamino,
(C₁-C₆)-Haloalkylamino, (C₂-C₆)-Haloalkenylamino, (C₂-C₆)-
Haloalkinylamino, (C₃-C₆)-Cycloalkylamino, (C₄-C₆)-Cycloalkenylamino,
(C₃-C₆)-Halocycloalkylamino, (C₄-C₆)-Halocycloalkenylamino, (C₃-C₆)-
Cycloalkyl-(C₁-C₄)-Alkylamino, (C₄-C₆)-Cycloalkenyl-(C₁-C₄)-
Alkylamino, (C₃-C₆)-Cycloalkyl-(C₂-C₄)-Alkenylamino, (C₄-C₆)-
Cycloalkenyl-(C₁-C₄)-Alkenylamino, (C₁-C₆)-Alkyl-(C₃-C₆)-
Cycloalkylamino, (C₂-C₆)-Alkenyl-(C₃-C₆)-Cycloalkylamino, (C₂-C₆)-
Alkyl-(C₃-C₆)-Cycloalkylamino, (C₁-C₆)-Alkyl-(C₄-C₈)-
Cycloalkenylamino, (C₂-C₆)-Alkenyl-(C₄-C₈)-Cycloalkenylamino,
(C₁-C₆)-Trialkylsilyl, Aryl, Aryloxy, Arylthio, Arylamino, Aryl-(C₁-C₄)-
Alkoxy, Aryl-(C₂-C₄)-Alkenyloxy, Aryl-(C₁-C₄)-Alkylthio, Aryl-(C₂-C₄)-
Alkenylthio, Aryl-(C₁-C₄)-Alkylamino, Aryl-(C₂-C₄)-Alkenylamino, Aryl-
(C₁-C₆)-Dialkylsilyl, Diaryl-(C₁-C₆)-Alkylsilyl, Triarylsilyl und 5- oder 6-
gliedriges Heterocycl, wobei der cyclische Teil der vierzehn
letzten genannten Reste gegebenenfalls durch einen oder mehrere Reste
aus der Gruppe

Halogen, Cyano, Nitro, Amino, Hydroxy, Thio, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-
Haloalkyl, (C₃-C₆)-Cycloalkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, (C₁-C₄)-Haloalkoxy,

(C₁-C₄)-Alkylthio, (C₁-C₄)-Haloalkylthio, (C₁-C₄)-Alkylamino, (C₁-C₄)-Haloalkylamino, Formyl und (C₁-C₄)-Alkanoyl substituiert ist;

- 5 Die Bezeichnung "Halogen" umfaßt Fluor, Chlor, Brom und Iod. Unter dem Ausdruck "(C₁-C₄)-Alkyl" ist ein unverzweigter oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1, 2, 3 oder 4 Kohlenstoffatomen, wie z.B. der Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, 1-Butyl-, 2-Butyl-, 2-Methylpropyl- oder tert.-Butylrest zu verstehen. Entsprechend ist unter Alkylresten mit einem größeren Bereich an Kohlenstoffatomen ein unverzweigter oder verzweigter gesättigter Kohlenwasserstoffrest zu verstehen, der eine Anzahl an Kohlenstoffatomen enthält, die dieser Bereichsangabe entspricht. Der Ausdruck "(C₁-C₆)-Alkyl" umfaßt demnach die vorgenannten Alkylreste, sowie z.B. den Pentyl-, 2-Methylbutyl-, 1,1-Dimethylpropyl- oder Hexyl-Rest. Unter dem Ausdruck "(C₁-C₁₀)-Alkyl" sind die vorgenannten Alkylreste, sowie z.B. der Nonyl-, 1-Decyl- oder 2-Decyl-Rest zu verstehen.

- Unter "(C₁-C₄)-Haloalkyl" ist eine unter dem Ausdruck "(C₁-C₄)-Alkyl" genannte Alkylgruppe zu verstehen, in der ein oder mehrere Wasserstoffatome durch die gleiche Anzahl gleicher oder verschiedener Halogenatome, bevorzugt Chlor oder Fluor, ersetzt sind, wie die Trifluormethyl-, die 1-Fluorethyl-, die 2,2,2-Trifluorethyl-, die Chlormethyl-, Fluormethyl-, die Difluormethyl- und die 1,1,2,2-Tetrafluorethylgruppe.

- Unter "(C₁-C₄)-Alkoxy" ist eine Alkoxygruppe zu verstehen, deren Kohlenwasserstoffrest die unter dem Ausdruck "(C₁-C₄)-Alkyl" angegebene Bedeutung hat. Sinngemäß sind Alkoxygruppen zu verstehen, die einen größeren Bereich an Kohlenstoffatomen umfassen.

- Die Bezeichnungen "Alkenyl" und "Alkynyl" mit einer vorangestellten Bereichsangabe von Kohlenstoffatomen bedeuten einen geradkettigen oder

30

verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit einer dieser Bereichsangabe entsprechenden Kohlenstoffatomzahl, der mindestens eine Mehrfachbindung beinhaltet, wobei sich diese an beliebiger Position des betreffenden ungesättigten Restes befinden kann. "(C₂-C₄)-Alkenyl" steht demnach z.B. für die Vinyl-, Allyl-, 2-Methyl-2-propen- oder 2-Butenyl-Gruppe; "(C₂-C₆)-Alkenyl" steht für die vorstehend genannten Reste sowie z.B. für die Pentenyl-, 2-Methylpentenyl- oder die Hexenyl-Gruppe. "(C₂-C₄)-Alkynyl" steht z.B. für die Ethinyl-, Propargyl-, 2-Methyl-2-propin- oder 2-Butinyl-Gruppe. Unter "(C₂-C₆)-Alkynyl" sind die vorstehend genannten Reste sowie z.B. die 2-Pentynyl- oder die 2-Hexinyl-Gruppe und unter "(C₂-C₁₀)-Alkynyl" die vorstehend genannten Reste sowie z.B. die 2-Octinyl- oder die 2-Decinyl-Gruppe zu verstehen.

"(C₃-C₈)-Cycloalkyl" steht für monocyclische Alkylreste, wie den Cyclopropyl-, Cyclobutyl-, Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Cycloheptyl- oder Cyclooctylrest und für bicyclische Alkylreste, wie den Norbornylrest.

Unter dem Ausdruck "(C₃-C₈)-Cycloalkyl-(C₁-C₄)-alkyl" ist beispielsweise der Cyclopropylmethyl-, Cyclopentylmethyl-, Cyclohexylmethyl-, Cyclohexylethyl- und Cyclohexylbutyl-Rest und unter dem Ausdruck "(C₁-C₆)-Alkyl-(C₃-C₈)-cycloalkyl" beispielsweise der 1-Methyl-cyclopropyl-, 1-Methyl-cyclopentyl-, 1-Methyl-cyclohexyl-, 3-Hexyl-cyclobutyl- und 4-tert.-Butyl-cyclohexyl-Rest zu verstehen.

"(C₁-C₄)-Alkoxy-(C₁-C₆)-alkyloxy" bedeutet eine wie vorstehend definierte Alkoxy-Gruppe, die durch eine weitere Alkoxy-Gruppe substituiert ist, wie z.B. 1-Ethoxyethoxy.

Unter "(C₃-C₈)-Cycloalkoxy" oder "(C₃-C₈)-Cycloalkylthio" ist einer der oben angeführten (C₃-C₈)-Cycloalkyl-Reste, der über ein Sauerstoff- oder Schwefelatom verknüpft ist, zu verstehen.

10

10

15

20

25

30

5

10

15

20

30

Ganz besonders bevorzugt bedeutet Heterocyclyl ein Radikal des Pyridin, Pyrimidin, (1,2,4)-Oxadiazol, (1,3,4)-Oxadiazol, Pyrrol, Furan, Thiophen, Oxazol, Thiazol, Imidazol, Pyrazol, Isoxazol, 1,2,4-Triazol, Tetrazol, Pyrazin, Pyridazin, Oxazolin, Thiazolin, Tetrahydrofuran, Tetrahydropyran, Morpholin, Piperidin, Piperazin, Pyrrolin, Pyrrolidin, Oxazolidin, Thiazolidin, Oxiran und Oxetan.

"Aryl-(C₁-C₄)-alkoxy" steht für einen über eine (C₁-C₄)-Alkoxygruppe verknüpften Arylrest, z.B. den Benzyloxy-, Phenylethoxy-, Phenylbutoxy- oder Naphthylmethoxy-Rest.

"Arylthio" bedeutet einen über ein Schwefelatom verknüpften Arylrest, z.B. den Phenylthio- oder den 1- oder 2-Naphthylthio-Rest. Analog bedeutet "Aryloxy" z.B. den Phenoxy- oder 1- oder 2-Naphthylloxy-Rest.

"Aryl-(C₁-C₄)-alkylthio" steht für einen Arylrest, der über einen Alkylthioest verknüpft ist, z.B. der Benzylthio-, Naphthylmethylthio- oder die Phenylethylthio-Rest.

Der Ausdruck "(C₁-C₆)-Trialkylsilyl" bedeutet ein Siliciumatom, das drei gleiche oder verschiedene Alkylreste gemäß der obigen Definition trägt. Analog stehen "Aryl-(C₁-C₆)-Dialkylsilyl" für ein Siliciumatom, das einen Arylrest und zwei gleiche oder verschiedene Alkylreste gemäß der obigen Definition trägt, "Diaryl-(C₁-C₆)-Alkylsilyl" für ein Siliciumatom, das einen Alkylrest und zwei gleiche oder verschiedene Arylreste gemäß der obigen Definition trägt, und "Triarylsilyl" für ein Siliciumatom, das drei gleiche oder verschiedene Arylreste gemäß der obigen Definition trägt.

Je nach Art der oben definierten Substituenten weisen die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) saure oder basische Eigenschaften auf und können Salze bilden. Tragen die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) beispielsweise Gruppen wie Hydroxy, Carboxy oder andere, saure Eigenschaften induzierende Gruppen, so können diese Verbindungen mit Basen zu Salzen umgesetzt werden.

Geeignete Basen sind beispielsweise Hydroxide, Carbonate, Hydrogencarbonate der Alkali- und Erdalkalimetalle, insbesondere die von Natrium, Kalium, Magnesium und Calcium, weiterhin Ammoniak, primäre, sekundäre und tertiäre Amine mit (C₁-C₄)-Alkylresten sowie Mono-, Di- und Trialkanolamine von (C₁-C₄)-Alkanolen.

5 Tragen die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) beispielsweise Gruppen wie Amino, Alkylamino oder andere, basische Eigenschaften induzierende Gruppen, so können diese Verbindungen mit Säuren zu Salzen umgesetzt werden. Geeignete Säuren sind beispielsweise Mineralsäuren, wie Salz-, Schwefel- und Phosphorsäure, organische Säuren, wie Essigsäure oder Oxalsäure, und saure Salze, wie NaHSO₄ und KHSO₄. Die so erhältlichen Salze weisen ebenfalls insektizide, akarizide und mitizide Eigenschaften auf.

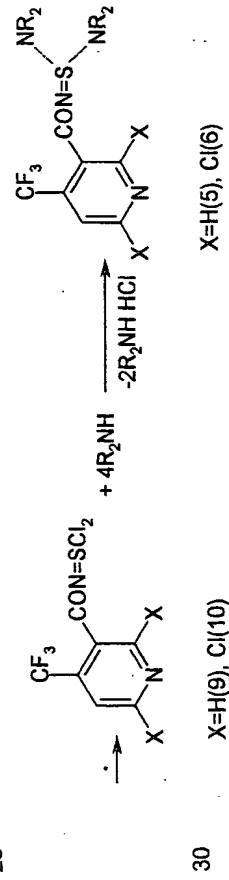
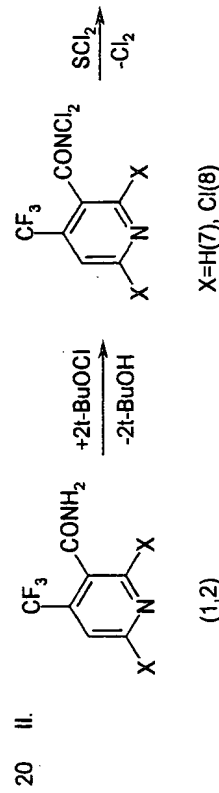
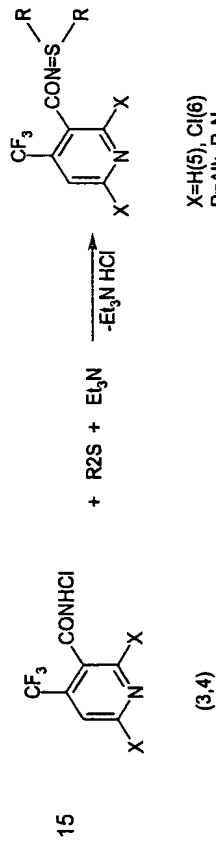
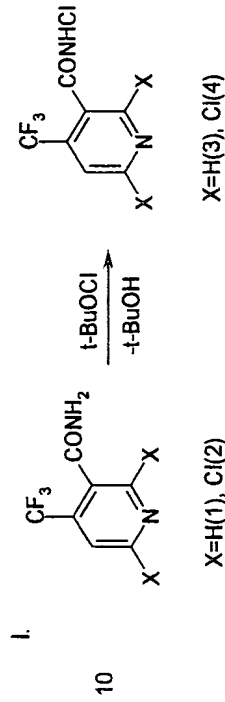
Die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) können ein oder mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome oder Stereoisomere an Doppelbindungen aufweisen. Es können daher Enantiomere oder Diastereomere auftreten. Die Erfindung umfasst sowohl die reinen Isomeren als auch deren Gemische. Die Gemische von Diastereomeren können nach gebräuchlichen Methoden, z.B. durch selektive Kristallisation aus geeigneten Lösungsmitteln oder durch Chromatographie in die Isomeren aufgetrennt werden. Racemate können nach üblichen Methoden in die Enantiomeren aufgetrennt werden.

20 Die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen erfolgt nach an sich literaturbekannten Methoden, wie sie in Standardwerken zur Organischen Synthese, z.B. Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, beschrieben werden.

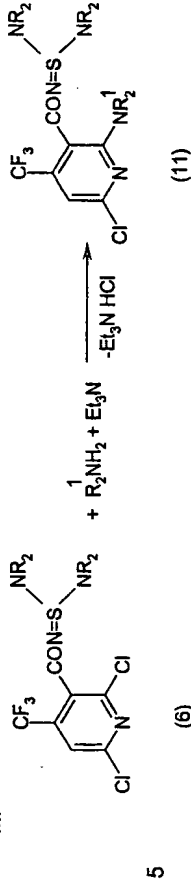
25 Die Herstellung erfolgt dabei unter Reaktionsbedingungen, die für die genannten Umsetzungen bekannt und geeignet sind. Dabei kann man auch von an sich bekannten, hier nicht näher erwähnten Varianten Gebrauch machen.

Die Ausgangsstoffe können gewünschtenfalls auch in situ gebildet werden, und zwar derart, daß man sie aus dem Reaktionsgemisch nicht isoliert, sondern sofort weiter zu den Verbindungen der Formel (I) umsetzt.

- 5 Die Synthese von Verbindungen der Formel (I) kann beispielsweise nach folgenden Schemata I-III erfolgen:



III.



Die Ziffern in Klammern geben die entsprechenden Nummern in den Arbeitsvorschriften an.

Kollektionen aus Verbindungen der Formel (I), die nach oben genannten Schema synthetisiert werden können, können auch in parallelisierter Weise hergestellt werden, wobei dies in manueller, teilweise automatisierter oder vollständig automatisierter Weise geschehen kann. Dabei ist es beispielsweise möglich, die Reaktionsdurchführung, die Aufarbeitung oder die Reinigung der Produkte bzw. Zwischenstufen zu automatisieren. Insgesamt wird hierunter eine Vorgehensweise verstanden, wie sie beispielsweise durch S.H. DeWitt in "Annual Reports in Combinatorial Chemistry and Molecular Diversity: Automated Synthesis", Band 1, Verlag Escom 1997, Seite 69 bis 77 beschrieben ist.

Zur parallelisierten Reaktionsdurchführung und Aufarbeitung können eine Reihe von im Handel erhältlichen Geräten verwendet werden, wie sie beispielsweise von den Firmen Stem Corporation, Woodrolfe road, Tollesbury, Essex, CM9 8SE, England oder H+P Labortechnik GmbH, Bruckmannring 28, 85764 Oberschleißheim, Deutschland oder der Firma Radleys, Shirehill, Saffron Walden, Essex, England, angeboten werden. Für die parallelisierte Aufreinigung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) beziehungsweise von bei der Herstellung anfallenden Zwischenprodukten stehen unter anderem Chromatographieapparaturen zur Verfügung, beispielsweise der Firma ISCO, Inc., 4700 Superior Street, Lincoln, NE 68504, USA.

Die aufgeführten Apparaturen führen zu einer modularen Vorgehensweise, bei der die einzelnen Arbeitsschritte automatisiert sind, zwischen den Arbeitsschritten jedoch manuelle Operationen durchgeführt werden müssen. Dies kann durch den Einsatz von teilweise oder vollständige integrierten Automationssystemen umgangen werden, bei denen die jeweiligen Automationsmodule beispielsweise durch Roboter bedient werden. Derartige Automationssysteme können zum Beispiel von der Firma Zymark Corporation, Zymark Center, Hopkinton, MA 01748, USA bezogen werden.

10 Neben den hier beschriebenen kann die Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) vollständig oder partiell durch Festphasen - unterstützte - Methoden erfolgen. Zu diesem Zweck werden einzelne Zwischenstufen oder alle Zwischenstufen der Synthese oder einer für die entsprechende Vorgehensweise angepassten Synthese an ein Syntheseharz gebunden. Festphasen - unterstützte - Synthesemethoden sind in der Fachliteratur hinreichend beschrieben, z.B. Barry A. Bunin in "The Combinatorial Index", Verlag Academic Press, 1998.

Die Verwendung von Festphasen unterstützten Synthesemethoden erlaubt eine Reihe von literaturbekannten Protokollen, die wiederum manuell oder automatisierten ausgeführt werden können. Zum Beispiel kann die

20 "Teebeutelmethode" (Houghton, US 4,631,211; Houghton et al., Proc. Natl. Acad. Sci, 1985, 82, 5131-5135) mit Produkten der Firma IRORI, 11149 North Torrey Pines Road, La Jolla, CA 92037, USA teilweise automatisiert werden. Die Automatisierung von Festphasen unterstützten Parallelsynthesen gelingt beispielsweise durch Apparaturen der Firmen Argonaut Technologies, Inc., 887 Industrial Road, San Carlos, CA 94070, USA oder MultiSynTech GmbH, Wullener Feld 4, 58454 Witten, Deutschland.

Die Herstellung gemäß der hier beschriebenen Verfahren liefert Verbindungen der Formel (I) in Form von Substanzkollektionen, die Bibliotheken genannt werden. Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch Bibliotheken, die mindestens zwei Verbindungen der Formel (I) enthalten.

Die Verbindungen der Formel (I) eignen sich bei guter Pflanzenverträglichkeit und günstiger Warmblütoxizität zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere Insekten, Spinnentieren, Helminthen und Mollusken, ganz besonders bevorzugt zur Bekämpfung von Insekten und Spinnentieren, die in der Landwirtschaft, bei der Tierzucht, in Forsten, im Vorrats- und Materialschutz sowie auf dem Hygienesektor vorkommen. Sie sind gegen normal sensible und resistente Arten sowie alle oder einzelne Entwicklungsstadien wirksam. Zu den oben erwähnten Schädlingen gehören:

10 Aus der Ordnung der Acarina z.B. *Acarus siro*, *Argas* spp., *Ornithodoros* spp., *Dermanyssus gallinae*, *Eriophyes ribis*, *Phyllocoptiruta oleivora*, *Boophilus* spp., *Rhipicephalus* spp., *Amblyomma* spp., *Hyalomma* spp., *Ixodes* spp., *Psoroptes* spp., *Chorioptes* spp., *Sarcoptes* spp., *Tarsonemus* spp., *Bryobia praetiosa*, *Panonychus* spp., *Tetranychus* spp., *Eotetranychus* spp., *Oligonychus* spp., *Eutetranychus* spp..
15 Aus der Ordnung der Isopoda z.B. *Oniscus asellus*, *Armadium vulgare*, *Porcellio scaber*.

Aus der Ordnung der Diplopoda z.B. *Blaniulus guttulatus*.

Aus der Ordnung der Chilopoda z.B. *Geophilus carpophagus*, *Scutigera* spp..

Aus der Ordnung der Symphyla z.B. *Scutigerebella immaculata*.

20 Aus der Ordnung der Thysanura z.B. *Lepisma saccharina*.

Aus der Ordnung der Collembola z.B. *Onychiurus armatus*.

Aus der Ordnung der Orthoptera z.B. *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*,

Leucophaea maderae, *Blattella germanica*, *Acheta domestica*, *Gryllotalpa* spp.,

Locusta migratoria migratorioides, *Melanoplus differentialis*, *Schistocerca gregaria*.

25 Aus der Ordnung des Isoptera z.B. *Reticulitermes* spp..

Aus der Ordnung der Anoplura z.B. *Phylloera vastatrix*, *Pemphigus* spp., *Pediculus humanus corporis*, *Haematopinus* spp., *Linognathus* spp..

Aus der Ordnung der Mallophaga z.B. *Trichodectes* pp., *Damalinea* spp..

Aus der Ordnung der Thysanoptera z.B. *Hercinothrips femoralis*, *Thrips tabaci*.

30 Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. *Eurygaster* spp., *Dysdercus intermedius*, *Plesma quadrata*, *Cimex lectularius*, *Rhodnius prolixus*, *Triatoma* spp..

Aus der Ordnung der Homoptera z.B. Aleurodes brassicae, Bemisia tabaci, Trialeurodes vaporariorum, Aphis gossypii, Brevicoryne brassicae, Cryptomyzus ribis, Doralis fabae, Doralis pomi, Eriosoma lanigerum, Hyalopteris arundinis, Macrosiphum avenae, Myzus spp., Phorodon humuli, Rhopalosiphum padi, Empoasca spp., Euscelus bilobatus, Nephrotettix cincticeps, Lecanium corni, Saissetia oleae, Laodelphax striatellus, Nilaparvata lugens, Aonidiella aurantii, Aspidiotus hederae, Pseudococcus spp., Psylla spp..

Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. Pectinophora gossypiella, Bupalus piniarius, Cheimantobia brumata, Lithocolletis blancardella, Hyponomeuta padella, Plutella maculipennis, Malacosoma neustria, Euproctis chrysorrhoea, Lymantria spp., Bucculatrix thurberiella, Phyllocnistis citrella, Agrotis spp., Euxoa spp., Feltia spp., Earias insulana, Heliothis spp., Laphygma exigua, Mamestra brassicae, Panolis flammea, Prodenia litura, Spodoptera spp., Trichoplusia ni, Carpocapsa pomonella, Pieris spp., Chilo spp., Pyrausta nubilalis, Ephestia kuehniella, Galleria mellonella, Cacoecia podana, Capua reticulana, Choristoneura fumiferana, Clysia ambigua, Homona magnanima, Tortrix viridana.

Aus der Ordnung der Coleoptera z.B. Anobium punctatum, Rhizophorthera dominica, Bruchidius obtectus, Acanthoscelides obtectus, Hylotrupes bajulus, Agelastica alni, Leptinotarsa decemlineata, Phaenon cochleariae, Diabrotica spp., Psylliodes chrysocephala, Epilachna varivestis, Atomaria spp., Oryzaephilus surinamensis, Anthonomus spp., Sitophilus spp., Otiorynchus sulcatus, Cosmopolites sordidus, Ceuthorrhynchus assimilis, Hypera postica, Dermestes spp., Trogoderma, Anthrenus spp., Attagenus spp., Lyctus spp., Meligethes aeneus, Ptinus spp., Niptus hololeucus, Gibbium psyllioides, Tribolium spp., Tenebrio molitor, Agriotes spp., Conoderus spp., Melolontha melolontha, Amphimallon solstitialis, Costelytra zealandica.

Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. Diprion spp., Hoplocampa spp., Lasius spp., Monomorium pharaonis, Vespa spp..

Aus der Ordnung der Diptera z.B. Aedes spp., Anopheles spp., Culex spp., Drosophila melanogaster, Musca spp., Fannia spp., Calliphora erythrocephala, Lucilia spp., Chrysomya spp., Cuterebra spp., Gastrophilus spp., Hypobosca spp., Stomoxys spp., Oestrus spp., Hypoderma spp., Tabanus spp., Tannia spp., Bibio hortulanus, Oscinella frit, Phorbia spp., Pegomyia hyoscyami, Ceratitis capitata, Dacus oleae, Tipula paludosa.

Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. Xenopsylla cheopsis, Ceratophyllus spp..

Aus der Ordnung der Arachnida z.B. Scorpio maurus, Latrodectus mactans.

Aus der Klasse der Heiminthen z.B. Haemonchus, Trichostrongylus, Ostertagia, Cooperia, Chabertia, Strongyloides, Oesophagostomum, Hyostromgulus, Ancylostoma, Ascaris und Heterakis sowie Fasciola.

Aus der Klasse der Gastropoda z.B. Deroceras spp., Arion spp., Lynnaea spp., Galba spp., Succinea spp., Biomphalaria spp., Bulinus spp., Oncomelania spp..

15 Aus der Klasse der Bivalva z.B. Dreissena spp..

Zu den pflanzenparasitären Nematoden, die erfindungsgemäß bekämpft werden können, gehören beispielsweise die wurzelparasitären Bodenmematoden wie z.B. solche der Gattungen Meloidogyne (Wurzelgallennematoden, wie Meloidogyne incognita, Meloidogyne hapla und Meloidogyne javanica), Heterodera und Globodera (zystenbildende Nematoden, wie Globodera rostochiensis, Globodera pallida, Heterodera trifolii) sowie der Gattungen Radopholus wie Radopholus similis, Pratylenchus wie Pratylenchus neglectus, Pratylenchus penetrans und Pratylenchus curvatus;

25 Tylenchulus wie Tylenchulus semipenetrans, Tylenchorhynchus, wie

Tylenchorhynchus dubius und Tylenchorhynchus claytoni, Rotylenchus wie Rotylenchus robustus, Helicotylenchus wie Helicotylenchus multicinctus, Belonoaimus wie Belonoaimus longicaudatus, Longidorus wie Longidorus elongatus, Trichodorus wie Trichodorus primitivus und Xiphinema wie Xiphinema

30 index.

Ferner lassen sich mit den erfindungsgemäßen Verbindungen die Nematodengattungen *Ditylenchus* (Stengelparasiten, wie *Ditylenchus dipsaci* und *Ditylenchus destructor*), *Aphelenchoides* (Blattnematoden, wie *Aphelenchoides ritzenabosi*) und *Anguina* (Blütennematoden, wie *Anguina tritici*) bekämpfen.

5

Die Erfindung betrifft auch Mittel, beispielsweise Pflanzenschutzmittel, vorzugsweise insektizide, akarizide, ixodizide, nematizide, molluskizide oder fungizide, besonders bevorzugt insektizide und akarizide Mittel, die eine oder mehrere Verbindungen der Formel (I) neben geeigneten Formulierungshilfsmitteln enthalten.

10

Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten die Wirkstoffe der Formel (I) im allgemeinen zu 1 bis 95 Gew.-%.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Mittel gibt man den Wirkstoff und die weiteren Zusätze zusammen und bringt sie in eine geeignete Anwendungsform.

15

Die Erfindung betrifft auch Mittel, insbesondere insektizide und akarizide Mittel, die die Verbindungen der Formel (I) neben geeigneten Formulierungshilfsmitteln enthalten.

20

Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten die Wirkstoffe der Formeln (I) im allgemeinen zu 1 bis 95 Gew.-%. Sie können auf verschiedene Art formuliert werden, je nachdem wie es durch die biologischen und/oder chemisch-physikalischen Parameter vorgegeben ist. Als Formulierungsmöglichkeiten kommen daher beispielsweise in Frage:

25

Spritzpulver (WP), emulgierbare Konzentrate (EC), wäßrige Lösungen (SL), Emulsionen, versprühbare Lösungen, Dispersionen auf Öl- oder Wasserbasis (SC), Suspoemulsionen (SE), Stäubemittel (DP), Beizmittel, Granulate in Form von Mikro-, Sprüh-, Aufzugs- und Adsorptionsgranulaten, wasserdispergierbare Granulate (WG), ULV-Formulierungen, Mikrokapseln, Wachse oder Köder.

30

Diese einzelnen Formulierungstypen sind im Prinzip bekannt und beispielsweise beschrieben in: Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", Band 7, C. Hauser Verlag München, 4. Aufl. 1986; van Falkenberg, "Pesticides Formulations", Marcel Dekker N.Y., 2nd Ed. 1972-73; K. Martens, "Spray Drying Handbook", 3rd Ed. 1979, G. Goodwin Ltd. London.

5

Die notwendigen Formulierungshilfsmittel, d.h. Träger- und/oder oberflächenaktive Stoffe, wie Inertmaterialien, Tenside, Lösungsmittel und weitere Zusatzstoffe sind ebenfalls bekannt und beispielsweise beschrieben in: Watkins, "Handbook of

10

Insecticide Dust Diluents and Carriers", 2nd Ed., Darland Books, Caldwell N.J.; H. v. Olphen, "Introduction to Clay Colloid Chemistry", 2nd Ed., J. Wiley & Sons, N.Y.; Marsden, "Solvents Guide", 2nd Ed., Interscience, N.Y. 1950; McCutcheon's, "Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publ. Corp., Ridgewood N.J.; Sisley and Wood, "Encyclopedia of Surface Active Agents", Chem. Publ. Co. Inc., N.Y. 1964; Schönfeldt, "Grenzflächenaktive Äthylenoxidaddukte", Wiss. Verlagsgesell., Stuttgart 1967; Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", Band 7, C. Hauser Verlag München, 4. Aufl. 1986.

15

Auf der Basis dieser Formulierungen lassen sich auch Kombinationen mit anderen pestizid wirksamen Stoffen, Düngemitteln und/oder Wachstumsregulatoren herstellen, z.B. in Form einer Fertigformulierung oder als Tankmix. Spritzpulver sind in Wasser gleichmäßig dispergierbare Präparate, die neben dem Wirkstoff außer einem Verdünnungs- oder Inertstoff noch Netzmittel, z.B. polyoxyethylierte Alkylphenole, polyoxyethylierte Fettsäuren, Alkyl- oder Alkylphenol-sulfonate und Dispergiemittel, z.B. ligninsulfonsaures Natrium, 2,2'-dinaphthylmethan-6,6'-disulfonsaures Natrium enthalten.

25

Emulgierbare Konzentrate werden durch Auflösen des Wirkstoffes in einem organischen Lösungsmittel, z.B. Butanol, Cyclohexanon, Dimethylformamid, Xylol oder auch höhersiedenden Aromaten oder Kohlenwasserstoffen unter Zusatz von einem oder mehreren Emulgatoren hergestellt. Als Emulgatoren können

30

beispielsweise verwendet werden: Alkylarylsulfonsaure Calcium-Salze wie Ca-

dodecylbenzol-sulfonat oder nichtionische Emulgatoren wie Fettsäurepolyglykolester, Alkylarylpolyglykolether, Fettalkoholpolyglykolether, Propylenoxid-Ethylenoxid-Kondensationsprodukte, Alkylpolyether, Sorbitanfettsäureester, Polyoxyethylensorbitan-Fettsäureester oder 5 Polyoxyethylensorbitester.

Stäubemittel erhält man durch Vermahlen des Wirkstoffes mit fein verteilten festen Stoffen, z.B. Talkum, natürlichen Tonen, wie Kaolin, Bentonit, Pyrophillit oder Diatomeenerde. Granulate können entweder durch Verdüsen des Wirkstoffes auf 10 adsorptionfähiges, granuliertes Inertmaterial hergestellt werden oder durch Aufbringen von Wirkstoffkonzentrationen mittels Klebemitteln, z.B. Polyvinylalkohol, polyacrylsaurem Natrium oder auch Mineralölen, auf die Oberfläche von Trägerstoffen wie Sand, Kaolinite oder von granuliertem Inertmaterial. Auch können geeignete Wirkstoffe in der für die Herstellung von Düngemittelgranulaten üblichen 15 Weise gewünschtenfalls in Mischung mit Düngemitteln - granuliert werden.

In Spritzpulvern beträgt die Wirkstoffkonzentration üblicherweise etwa 10 bis 90 Gew.-%, der Rest zu 100 Gew.-% besteht aus üblichen Formulierungsbestandteilen. Bei emulgierbaren Konzentrationen kann die Wirkstoffkonzentration etwa 5 bis 80 20 Gew.-% betragen. Staubförmige Formulierungen enthalten meistens 5 bis 20 Gew.-% an Wirkstoff, versprühbare Lösungen etwa 2 bis 20 Gew.-%. Bei Granulaten hängt der Wirkstoffgehalt zum Teil davon ab, ob die wirksame Verbindung flüssig oder fest vorliegt und welche Granulierhilfsmittel, Füllstoffe usw. verwendet werden.

25 Daneben enthalten die genannten Wirkstoffformulierungen gegebenenfalls die jeweils üblichen Haft-, Netz-, Dispergier-, Emulgier-, Penetrations-, Lösungsmittel, Füll- oder Trägerstoffe.

Zur Anwendung werden die in handelsüblicher Form vorliegenden Konzentrate 30 gegebenenfalls in üblicher Weise verdünnt, z.B. bei Spritzpulvern, emulgierbaren Konzentrationen, Dispersionen und teilweise auch bei Mikrogranulaten mittels Wasser.

Staubförmige und granuliert zubereitungen sowie versprühbare Lösungen werden vor der Anwendung üblicherweise nicht mehr mit weiteren inerten Stoffen verdünnt.

Mit den äußeren Bedingungen wie Temperatur, Feuchtigkeit u.a. variiert die 5 erforderliche Aufwandmenge. Sie kann innerhalb weiter Grenzen schwanken, z.B. zwischen 0,0005 und 10,0 kg/ha oder mehr Aktivsubstanz, vorzugsweise liegt sie jedoch zwischen 0,001 und 5 kg/ha Wirkstoff.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können in ihren handelsüblichen

10 Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischungen mit anderen Wirkstoffen, wie Insektiziden, Lockstoffen, Sterilantien, Akariziden, Nematiziden, Fungiziden, wachstumsregulierenden Stoffen oder Herbiziden vorliegen.

15 Zu den Schädlingsbekämpfungsmitteln zählen beispielsweise Phosphorsäureester, Carbamate, Carbonsäureester, Formamide, Zinnverbindungen und durch Mikroorganismen hergestellte Stoffe.

Bevorzugte Mischungspartner sind:

20 1. aus der Gruppe der Phosphorverbindungen

Acephate, Azamethiphos, Azinphos-ethyl, Azinphos-methyl, Bromophos, Bromophos-ethyl, Cadusafos (F-67825), Chlorethoxyphos, Chlorfenvinphos, Chlormephos, Chlorpyrifos, Chlorpyrifos-methyl, Demeton, Demeton-S-methyl,

25 Demeton-S-methyl sulfon, Dialifos, Diazinon, Dichlorvos, Dicrotophos, Dimethoate, Disulfoton, EPN, Ethion, Ethoprophos, Etrinfos, Famphur, Fenamiphos, Fenitrothion, Fensulfothion, Fenthion, Fonofos, Formothion, Fosthiazate (ASC-66824) Heptenophos, Isazophos, Isothioate, Isoxathion, Malathion, Methacrifos, Methamidophos, Methidathion, Salithion, Mevinphos, Monocrotophos, Naled,

30 Omethoate, Oxydemeton-methyl, Parathion, Parathion-methyl, Phenthoate, Phorate, Phosalone, Phosfolan, Phosphocarb (BAS-301), Phosmet, Phosphamidon, Phoxim,

Pirimiphos, Pirimiphos-ethyl, Pirimiphos-methyl, Profenofos, Propaphos, Proetamphos, Prothiofos, Pyraclofos, Pyridapenthion, Quinalphos, Sulprofos, Temephos, Terbufos, Tebupirimfos, Tetrachlorvinphos, Thiometon, Triazophos, Trichlorphon, Vamidothion;

5

2. aus der Gruppe der Carbamate

Alanycarb (OK-135), Aldicarb, 2-sec.-Butylphenylmethylcarbamate (BPMC), Carbaryl, Carbofuran, Carbosulfan, Cloethocarb, Benfuracarb, Ethiofencarb, Furathiocarb, HCN-801, Isoprocarb, Methomyl, 5-Methyl-m-cumenylbutyl(methyl)carbamate, Oxamyl, Pirimicarb, Propoxur, Thiodicarb, Thiofanox, 1-Methylthio(ethylideneamino)-N-methyl-N-(morpholinohio)carbamate (UC 51717), Triazamate;

10

3. aus der Gruppe der Carbonsäureester

15 Acrinathrin, Allethrin, Alphamethrin, 5-Benzyl-3-furylmethyl-(E)-(1R)-cis-2,2-dimethyl-3-(2-oxothiolan-3-ylidenemethyl)cyclopropanecarboxylate, Beta-Cyfluthrin, Beta-Cypermethrin, Bioallethrin, Bioallethrin((S)-cyclopentylisomer), Bioresmethrin, Bifenthrin, (RS)-1-Cyano-1-(6-phenoxy-2-pyridyl)methyl-(1RS)-trans-3-(4-tert-butylphenyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylate (NCI 85193), Cycloprothrin, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cythlithrin, Cypermethrin, Cyphenothrin, Deltamethrin, Empenthrin, Esfenvalerate, Fenfluthrin, Fenpropathrin, Fenvalerate, Flucythrinate, Flumethrin, Fluvalinate (D-Isomer), Imiprothrin (S-41311), Lambda-Cyhalothrin, Permethrin, Phenothrin ((R)-Isomer), Prallethrin, Pyrethrin (natürliche Produkte), Resmethrin, Tefluthrin, Tetramethrin, Theta-Cypermethrin (TD-2344), Tralomethrin, 25 Transfluthrin, Zeta-Cypermethrin (F-56701);

4. aus der Gruppe der Amidine

Amitraz, Chlordinformin;

5. aus der Gruppe der Zinnverbindungen

Cyhexatin, Fenbutatinoxide;

6. Sonstige

Abamectin, ABG-9008, Acetamiprid, Anagrapta falcitera, AKD-1022, AKD-3059, ANS-118, Bacillus thuringiensis, Beauveria bassiana, Bensullap, Bifenazale (D-2341), Binapacryl, BJL-932, Bromopropylate, BTG-504, BTG-505, Buprofezin, Camphechlor, Carlap, Chlorobenzilate, Chlorfenapyr, Chlorfluazuron, 2-(4-Chlorphenyl)-4,5-diphenylthiophen (UBI-T 930), Chlorfentazine, Chromafenozide (ANS-118), CG-216, CG-217, CG-234, A-184699, Cyclopropanecarbonsäure-(2-naphthylmethyl)ester (Ro12-0470), Cyromazin, Diaclofen (Thiamethoxam), 10 Diafenthuron, N-(3,5-Dichlor-4-(1,1,2,3,3,3-hexafluor-1-propyloxy)phenyl)carbamoyl-2-chlorbenzcarboximidessäureethylester, DDT, Dicofof, Diflubenzuron, N-(2,3-Dihydro-3-methyl-1,3-thiazol-2-ylidene)-2,4-xyldine, Dinobuton, Dinocap, Diofenolan, DPX-062, Enamectin-Benzozate (MK-244), Endosulfan, Ethiprole (Sulfethiprole), Ethofenprox, Etoxazole (YI-5301), 15 Fenazaquin, Fenoxycarb, Fipronil, Fluzuron, Flumite (Flufenzine, SZH-121), 2-Fluoro-5-(4-(4-ethoxyphenyl)-4-methyl-1-pentyl)diphenylether (MTI 800), Granulose- und Kernpolyederviren, Fenpyroximate, Fenthicarb, Flubenzimine, Flucycloxuron, Flufenoxuron, Flufenprox (ICI-A5683), Fluproxyfen, Gamma-HCH, Halofenozide (RH-0345), Halofenprox (MTI-732), Hexaflumuron (DE_473), Hexythiazox, HOI-9004, Hydramethylnon (AC 217300), Lufenuron, Imidacloprid, Indoxacarb (DPX-MP062), Kanemite (AKD-2023), M-020, MTI-446, Ivermectin, M-020, Methoxyfenozide (Intrepid, RH-2485), Milbemectin, NC-196, Neemgard, Nitenpyram (TI-304), 2-Nitromethyl-4,5-dihydro-6H-thiazin (DS 52618), 2-Nitromethyl-3,4-dihydrothiazol (SD 35651), 2-Nitromethylene-1,2-thiazinan-3-ylcarbamaldehyde (WL 108477), Pyriproxyfen (S-71639), NC-196, NC-1111, NNI-9768, Novaluron (MCW-275), OK-9701, OK-9601, OK-9602, Propargite, Pymethrozine, Pyridaben, Pyrimidifen (SU-8801), RH-0345, RH-2485, RYI-210, S-1283, S-1833, SB7242, SI-8601, Silafluofen, Silomadine (CG-177), Spinosad, SU-9118, Tebufenozide, Tebufenpyrad (MK-239), Teflubenzuron, Tetradifon, Tetrasul, Thiadiprid, 30 Thiocyclam, TI-435, Tolfenpyrad (OMI-88), Triazamate (RH-7988), Triflumuron, Verbutin, Vertalec (Mykotal), YI-5301,

Die oben genannten Kombinationspartner stellen bekannte Wirkstoffe dar, die zum großen Teil in Ch.R Worthing, S.B. Walker, The Pesticide Manual, 11. Auflage, British Crop Protection Council Farnham, 1997 beschrieben sind.

5

Der Wirkstoffgehalt der aus den handelsüblichen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen kann von 0,00000001 bis zu 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,00001 und 1 Gew.-% liegen.

10

Die Anwendung geschieht in einer den Anwendungsformen angepaßten üblichen Weise.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe eignen sich auch zur Bekämpfung von Endo- und Ektoparasiten auf dem veterinärmedizinischen Gebiet bzw. auf dem Gebiet der Tierhaltung. Die Anwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe geschieht hier in bekannter Weise wie durch orale Anwendung in Form von beispielsweise Tabletten, Kapseln, Tränken, Granulaten, durch dermale Anwendung in Form beispielsweise des Tauchens (Dippen), Sprühens (Sprayen), Aufgießen (pour-on and spot-on) und des Einpuderns sowie durch parenterale Anwendung in Form beispielsweise der Injektion.

20

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) können demgemäß auch besonders vorteilhaft in der Viehhaltung (z.B. Rinder, Schafe, Schweine und Geflügel wie Hühner, Gänse usw.) eingesetzt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden den Tieren die Verbindungen,

25

gegebenenfalls in geeigneten Formulierungen und gegebenenfalls mit dem Trinkwasser oder Futter oral verabreicht. Da eine Ausscheidung im Kot in wirksamer Weise erfolgt, läßt sich auf diese Weise sehr einfach die Entwicklung von Insekten im Kot der Tiere verhindern. Die jeweils geeigneten Dosierungen und Formulierungen sind insbesondere von der Art und dem Entwicklungsstadium der Nutztiere und auch vom Befallsdruck abhängig und lassen sich nach den üblichen

30

Methoden leicht ermitteln und festlegen. Die Verbindungen können bei Rindern z.B. in Dosierungen von 0,01 bis 1 mg/kg Körpergewicht eingesetzt werden.

Neben den bisher genannten Applikationsverfahren zeigen die erfindungsgemäßen Wirkstoffe der Formel (I) eine hervorragende systemische Wirkung. Die Wirkstoffe können daher auch über Pflanzenteile, unterirdische wie oberirdische (Wurzel, Stengel, Blatt), in die Pflanzen eingebracht werden, wenn die Wirkstoffe in flüssiger oder fester Form in die direkte Umgebung der Pflanze appliziert werden (z.B. Granulate in der Erdatpplikation, Applikation in gefluteten Reisfeldern).

10

Daneben sind die erfindungsgemäßen Wirkstoffe in besonderer Weise zu Behandlung von vegetativen und generativen Vermehrungsmaterial einsetzbar, wie z.B. von Saatgut von beispielsweise Getreide, Gemüse, Baumwolle, Reis, Zuckerrübe und anderen Kultur- und Zierpflanzen, von Zwiebeln, Stecklingen und Knollen weiterer vegetativ vermehrter Kultur- und Zierpflanzen. Die Behandlung hierfür kann vor der Saat bzw. dem Pflanzvorgang erfolgen (z.B. durch spezielle Techniken des Seedcoatings, durch Beizung in flüssiger oder fester Form oder Seedboxtreatment), während des Saatvorgangs bzw. des Pflanzens oder nach dem Saat- bzw. Pflanzvorgang durch spezielle Applikationstechniken (z.B.

15

Saatreihenbehandlung). Die angewandte Wirkstoffmenge kann entsprechend der Anwendung in einem größerem Bereich schwanken. Im allgemeinen liegen die Aufwandmengen zwischen 1 g und 10 kg Wirkstoff pro Hektar Bodenfläche.

20

Die Verbindungen der Formel (I) können auch zur Bekämpfung von Schadpflanzten in Kulturen von bekannten oder noch zu entwickelnden gentechnisch veränderten Pflanzen eingesetzt werden. Die transgenen Pflanzen zeichnen sich in der Regel durch besondere vorteilhafte Eigenschaften aus, beispielsweise durch Resistenzen gegenüber bestimmten Pflanzenschutzmitteln, Resistenzen gegenüber Pflanzenkrankheiten oder Erregern von Pflanzenkrankheiten, wie bestimmten Insekten oder Mikroorganismen, wie Pilzen, Bakterien oder Viren. Andere besondere Eigenschaften betreffen z.B. das Erntegut hinsichtlich Menge, Qualität,

30

Lagerfähigkeit, Zusammensetzung und spezieller Inhaltsstoffe. So sind transgene Pflanzen mit erhöhtem Stärkegehalt oder veränderter Qualität der Stärke oder solche mit anderer Fettsäurezusammensetzung des Ernteguts bekannt.

5 Bevorzugt ist die Anwendung in wirtschaftlich bedeutenden transgenen Kulturen von Nutzpflanzen, z.B. von Getreide, wie Weizen, Gerste, Roggen, Hafer, Hirse, Reis, Maniok und Mais, oder auch Kulturen von Zuckerrübe, Baumwolle, Soja, Raps, Kartoffel, Tomate, Erbse und anderen Gemüsesorten.

10 Bei der Anwendung in transgenen Kulturen, insbesondere mit Insektenresistenzen treten neben den in anderen Kulturen zu beobachtenden Wirkungen gegenüber Schadorganismen oftmals Wirkungen auf, die für die Applikation in der jeweiligen transgenen Kultur spezifisch sind, beispielsweise ein verändertes oder speziell erweitertes Schädlingsspektrum, das bekämpft werden kann oder veränderte Aufwandmengen, die für die Applikation eingesetzt werden können.

Gegensland der Erfindung ist deshalb auch die Verwendung von Verbindungen der Formel (I) zur Bekämpfung von Schadorganismen in transgenen Kulturpflanzen.

20 Die Anwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen beinhaltet neben direkter Applikation auf die Schädlinge jede andere Applikation, bei der Verbindungen der Formel (I) auf die Schädlinge wirken. Solche indirekten Applikationen können beispielsweise in der Anwendung von Verbindungen liegen, die, beispielsweise im Boden, der Pflanze oder dem Schädling, zu Verbindungen der Formel (I) zerfallen oder abgebaut werden.

25

Nachfolgende Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung.

A. Chemische Beispiele

5 Arbeitsvorschriften nach Schema I
Nummern in Klammern beziehen sich auf die Syntheschemata.

Synthese von Verbindungen (3) und (4)

10 1. Eine Mischung von 0,01 mol 4-Trifluormethylnicotinamid oder 2,6-Dichlor-4-trifluormethylnicotinamid und 0,012 mol 1-Butylhypochlorit in 20 ml CCl_4 wurde 2 Stunden auf 80°C erhitzt (Wasserbad). Nach Abkühlen der Reaktionsmischung auf $15-20^\circ\text{C}$ wurden die ausgefallenen N-Chloramide (3) bzw. (4) abfiltriert, mit 10 ml CCl_4 gewaschen und bei $40-50^\circ\text{C}$ im Vakuum (10-15 mm Hg) getrocknet.

15

N-Chlor-4-trifluormethylnicotinamid (3): Ausbeute 85% Fp. $136-138^\circ\text{C}$.

N-Chlor-2,6-dichlor-4-trifluormethylnicotinamid (4): Ausbeute 80%, Fp. $160-161^\circ\text{C}$.

20 2. Synthese von Sulfoxylsäureamiden ($\text{R}_2\text{N}-\text{S}-\text{NR}_2$).

Eine Lösung von 0,02 mol SCl_2 in 20 ml trockenem Diethylether wurde unter Rühren bei $0-5^\circ\text{C}$ zu einer Lösung von 0,08 mol des sekundären Amins in 50 ml trockenem Diethylether zugegeben.

Die Reaktionsmischung wurde 1 Stunde bei $20-25^\circ\text{C}$ gerührt, das

ausgefallene Aminhydrochlorid abfiltriert und das Filtrat im Vakuum eingeengt ($10-15$ mm Hg, $25-30^\circ\text{C}$). Die Dialkylamide der Sulfoxylsäure sind Öle, die durch Vakuumdestillation gereinigt wurden (bis auf das Bis-amyldamid, das nicht weiter gereinigt wurde).

25

30

$\text{Me}_2\text{N-S-NMe}_2$, Ausbeute 78%, Kp. 35-40°C (30mm Hg).

$\text{Et}_2\text{N-S-NEt}_2$, Ausbeute 70%, Kp. 88-90°C (15mm Hg).

$i\text{-Pr}_2\text{N-S-}i\text{-NPr}_2$, Ausbeute 68%, Kp. 105-108°C (15mm Hg).

$n\text{-Bu}_2\text{N-S-}n\text{-NBu}_2$, Ausbeute 85%, Kp. 118-120°C (0,1mm Hg).

Ph(Et)N-S-NPh(Et) , Ausbeute 70%, Kp. 185-188°C (0,04mm Hg).

$n\text{-Am}_2\text{N-S-}n\text{-Am}_2$, Ausbeute 76%.

3. Reaktionen von N-Chlornicotinamiden (3) oder (4) mit Dialkylsulfiden oder Dialkylamiden der Sulfoxylsäure. Synthese von Verbindungen (5) und (6).

Eine Lösung von 0,01 mol Dialkylsulfid oder Diamid der Sulfoxylsäure und 0,01 mol Triethylamin in 10 ml Benzol wurden bei 20-25°C zu einer Lösung von 0,01 mol N-Chlornicotinamid (3) oder (4) in 15 ml Benzol zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 3 Stunden bei 20-25°C gerührt, das ausgefallene Triethylaminhydrochlorid abfiltriert und das Filtrat bei 40-50°C im Vakuum (10-15mm Hg) eingeeengt.

Auf diese Weise wurden Beispiele 1, 2, 3, 4, 5, 7, 8, 9, 11, 12, 16 und 19 erhalten.

20 Synthese von Verbindungen nach Schema II

1. Synthese von N,N-Dichloramiden der 4-Trifluormethalnicoinsäure (7) und N,N-Dichloramiden der 2,6-Dichlor-4-trifluormethalnicoinsäure.

Eine Mischung von 0,02 mol Nicotinamid (1) oder (2), 0,044 mol t-Butylhypochlorit und 20 ml CCl_4 wurde 2 Stunden auf 70°C erhitzt. Das Lösungsmittel und t-Butanol wurden im Vakuum abgezogen (10-15mm Hg, 60°C) getrocknet. Verbindungen (7) und (8) sind gelbe Öle, die ohne weitere Aufreinigung eingesetzt wurden.

Verbindung (7), Ausbeute 95%, $^{19}\text{F-NMR}$ (CCl_4): -63,25

Verbindung (8), Ausbeute 92%, $^{19}\text{F-NMR}$ (CCl_4): -63,82

2. Synthese von N-3-(4-Trifluormethyl)-pyridyl-imido-schweflige säure-dichlorid

Alle Lösungsmittel für diese Reaktion müssen wasserfrei sein. Eine Lösung von 0,02 mol N,N-Dichloramid (7) oder (8) in 10 ml CCl_4 wurde bei 0-5°C unter Rühren zu einer Lösung von 0,02 mol Schwefeldichlorid in 20 ml CCl_4 gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 15 Minuten bei 0-5°C und dann 2 Stunden bei 20-25°C gerührt. Eine geringe Menge Niederschlag wurde abfiltriert und das Filtrat bei 10-15mm Hg und 50-60°C im Vakuum eingeeengt. Verbindungen (9, 10) sind leicht braune Öle und wurden ohne weitere Reinigung umgesetzt.

Verbindung (9), Ausbeute 93%, $^{19}\text{F-NMR}$ (CCl_4): -62,69

Verbindung (10), Ausbeute 94%, $^{19}\text{F-NMR}$ (CCl_4): -61,42

3. Synthese der Verbindungen (5, 6)

Eine Lösung von 0,061 mol Dialkylamin in 50 ml Benzol wurde bei 5-10°C zu einer Lösung von 0,015 mol der Verbindung (9) oder (10) in 30 ml Benzol gegeben (im Fall von Diethylamin wurde Diethylamingas durch die Lösung von (9, 10) geblubbert). Die Reaktionsmischung wurde 20 Stunden bei 20-25°C gerührt und das ausgefallene Aminhydrochlorid abfiltriert. Das Filtrat wurde im Vakuum eingeeengt (10-15mm Hg bei 50-60°C) und das Endprodukt durch Umkristallisation oder Waschen mit Hexan gereinigt.

Verbindungen 5, 6, 10, 29, 30 und 31 wurden auf diese Weise erhalten.

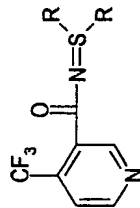
Verfahren nach Schema III

Synthese von Verbindung (11)



- 5 Eine Mischung von 0,01 mol des Diamids (6) und 0,02 mol des korrespondierenden Amins in 15 ml Benzol wurde 3 Stunden auf 80°C erhitzt. Im Falle des Dimethylamins wurde die Reaktion durch Blubbern des gasförmigen Amins durch die Lösung von (6) bei 20-25°C durchgeführt. Das Hydrochlorid des Amins wurde abfiltriert und das Filtrat im Vakuum (10-15mm Hg bei 50-60°C) eingeeengt. Das Endprodukt wurde mit Hexan gewaschen und durch Umkristallisation gereinigt.

Beispiele 33, 35 und 36 wurden auf diese Weise erhalten.

Tabelle 1



Beispiel	R	NMR ¹ H, δ (TMS)	NMR ¹⁹ F, δ (CCl ₃ F)	Ausbeute, %
1	CH ₃	(CDCl ₃): 2.82 (s 6H, CH ₃); 7.55 (d, 1H, J=5.0 Hz); 8.76 (d, 1H, J=5.0 Hz); 8.95 (s, 1H)	(C ₆ H ₆): -60.67	90
2	i-C ₃ H ₇	(CDCl ₃): 1.43 (d, 6H, J=12.0 Hz, CH ₃); 1.48 (d, 6H, J=12.0 Hz, CH ₃); 3.31 (m, 2H, CH); J=5.0 Hz); 8.74 (d, 1H, J=5.0 Hz); 8.94 (s, 1H)	(C ₆ H ₆): -60.50	91
3	C ₂ H ₅	(acetone-d ₆): 1.38 (t, 6H, J=14.0 Hz, CH ₃); 3.10 (m, 2H, CH ₂); 3.19 (m, 2H, CH ₂); 7.66 (d, 1H, J=5.0 Hz); 8.79 (d, 1H, J=5.0 Hz); 8.92 (s, 1H)	(C ₆ H ₆): -60.70	91
4	n-C ₃ H ₇	(CDCl ₃): 1.14 (t, 6H, J=14.0 Hz, CH ₃); 1.87 (sextet, 4H, J=14 Hz, CH ₂); 2.98 (m, 2H, CH ₂); 3.15 (m, 2H, CH ₂); 7.53 (d, 1H, J=5.0 Hz); 8.76 (d, 1H, J=5.0 Hz); 8.95 (s, 1H)	(C ₆ H ₆): -60.60	90

Bei- spiel	R	NMR ¹ H, δ (TMS) (CDCl ₃):	NMR ¹⁹ F, δ (CCl ₃ F)	Ausbeute, %
5	N(CH ₃) ₂	(CDCl ₃): 2.28 (s, 6H, CH ₃); 6.96 (d, 1H, J=5.0 Hz); 8.33 (d, 1H, J=5.0 Hz); 9.50 (s, 1H)	(C ₆ H ₆): -60.60	80 (Schema I) 60 (Schema II)
6	N(C ₂ H ₅) ₂	(CDCl ₃): 1.18 (t, 12H, J=14.0 Hz, CH ₃); 3.20 (m, 4H, CH ₂); 3.37 (m, 4H, CH ₂); 7.54 (d, 1H, J=5.0 Hz); 8.72 (d, 1H, J=5.0 Hz); 9.05 (s, 1H)	(C ₆ H ₆): -60.59	90
7			(C ₆ H ₆): -59.78	85
8		(CDCl ₃): 1.59 (m, 12H); 3.16 (m, 4H); 3.32 (m, 4H); 7.52 (d, 1H, J=5.0 Hz); 8.73 (d, 1H, J=5.0 Hz); 9.08 (s, 1H)	(C ₆ H ₆): -60.60	85
9	N(C ₃ H ₇) ₂	(CDCl ₃): 1.29 (d, 6H, J=12.0 Hz, CH ₃); 1.33 (d, 6H, J=12.0 Hz, CH ₃); 3.93 (m, 2H, CH); 7.50 (d, 1H, J=5.0 Hz); 8.69 (d, 1H, J=5.0 Hz); 8.95 (s, 1H)	(C ₆ H ₆): -60.56	80

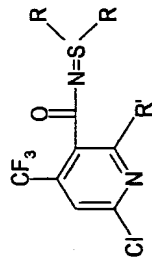
Bei- spiel	R	NMR ¹ H, δ (TMS) (CDCl ₃):	NMR ¹⁹ F, δ (CCl ₃ F)	Ausbeute, %
10	N(n-C ₃ H ₇) ₂	(CDCl ₃): 0.91 (t, 6H, J=12.0 Hz, CH ₃); 1.58 (sextet, 4H, J=12.0 Hz, CH ₂); 3.07 (m, 2H, CH ₂); 3.21 (m, 2H, CH ₂); 7.54 (d, 1H, J=5.0 Hz); 8.72 (d, 1H, J=5.0 Hz); 9.04 (s, 1H)	(C ₆ H ₆): -60.52	79
11	N(n-C ₄ H ₉) ₂	(C ₆ D ₆): 0.82 (t, 6H, 12.0 Hz, CH ₃); 1.19 (m, 4H, CH ₂); 1.40 (m, 4H, CH ₂); 2.90 (m, 2H, CH ₂); 3.12 (m, 2H, CH ₂); 7.01 (d, 1H, J=5.0 Hz); 8.36 (d, 1H, J=5.0 Hz); 9.46 (s, 1H)	(C ₆ H ₆): -60.41	89
12	N(n-C ₅ H ₁₁) ₂	(C ₆ D ₆): 0.85 (t, 6H, 12.0 Hz, CH ₃); 1.20 (m, 8H, CH ₂); 1.45 (m, 4H, CH ₂); 2.94 (m, 2H, CH ₂); 3.16 (m, 2H, CH ₂); 6.99 (d, 1H, J=5.0 Hz); 8.35 (d, 1H, J=5.0 Hz); 9.46 (s, 1H)	(C ₆ H ₆): -60.81	92
13	OC ₄ H ₉			
14	-CH ₂ CH=CH ₂	3.29 d(4H, CH ₂ , J = 10Hz); 5.20 m, 5.31 m (4H, CH ₂); 5.64 m, 5.91 m(2H, CH); 7.56 d(1H); 8.69 s(1H); 8.81 d(1H)	-60,50	70

Bei- spiel	R	NMR ^1H , δ (TMS)	NMR ^{19}F , δ (CCl_3F)	Ausbeute, %
15	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	3.29 d(4H, CH_2 , $J = 10\text{Hz}$); 5.20 m, 5.31 m (4H, CH_2); 5.64 m, 5.91 m (2H, CH); 7.56 d(1H); 8.69 s(1H); 8.81 d(1H)	-60,61	75
16	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	0.97 t(6H, CH_3 , $J = 8,0\text{Hz}$); 1.51 m(4H, CH_2); 1.79 m(4H, CH_2); 3.02 m(4H, CH_2); 7.53 d(1H); 8.72 d(1H); 8.92 s(1H)	-60,52	76
17	$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	4.21 d, 4.36 d(4H, CH_2 , $J = 11,0\text{Hz}$, AB System); 7.40 m(10H, C_6H_5); 7.54 d(1H); 8.75 d(1H); 8.84 s(1H)	-60,80	73
18	OC_2H_5	1.34 t(6H, CH_3 , $J = 8,0\text{Hz}$); 4.26 m(4H, CH_2); 7.48 d(1H); 8.71 d(1H); 9.01 s(1H)	-61,80	55
19	$\text{N}((\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}(\text{CH}_3)_2)_2$			
20	$\text{N}(\text{C}(\text{CH}_3)_2)_2$			
21	$\text{N}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)$			
22	$\text{N}(\text{C-Hexyl})$			
23	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)$			
24	$\text{N}(n\text{-C}_8\text{H}_{17})$			

Bei- spiel	R	NMR ^1H , δ (TMS)	NMR ^{19}F , δ (CCl_3F)	Ausbeute, %
25	$\text{N}(\text{i-C}_3\text{H}_7)$ $(\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5)$			
26	$\text{N}(\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5)$ $(n\text{-C}_4\text{H}_9)$			
27	$\text{O-CH}(\text{CH}_3)\text{-}$ $(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$			
28	$\text{O-CH}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$			

Tabelle 2

37



Bei- spiel	R	R'	NMR ¹ H, δ (CCL ₃ F)	NMR ¹⁹ F, δ (TMS)	Ausbeute, %
29		Cl		(C ₆ H ₆): -61.55	72
30		Cl		(C ₆ H ₆): -61.67	75
31		Cl	(DMSO-d ₆): 0.84 (s, 18H, CH ₃); 1.28, 1.55, 1.84 (m, 20H); 7.97 (s, 2H, NH); 8.16, 8.24 (s, 1H)	(C ₆ H ₆): -61.50	68
32	I-C ₃ H ₇	Cl	(CDCl ₃): 1.19 (d, 6H, J = 14.0Hz, CH ₃); 1.21 (d, 6H, J = 14.0Hz, CH ₃); 3.35 (m, 2H); 7.51 (s, 1H)	(C ₆ H ₆): -61.01	92

38

Bei- spiel	R	R'	NMR ¹ H, δ (CCL ₃ F)	NMR ¹⁹ F, δ (TMS)	Ausbeute, %
33		N(C ₂ H ₅) ₂	(Aceton-d ₆): 1.17 (t, 6H, J = 12.0Hz, CH ₃); 3.26 (m, 4H, CH ₂); 3.47 (m, 4H, CH ₂); 3.55 (q, 4H, J = 12.0Hz, CH ₂); 3.68 (m, 8H, CH ₂); 6.86 (s, 1H)	(C ₆ H ₆): -60.15	74
34	N(CH ₃) ₂	Cl	(CDCl ₃): 2.87 (s, 12H); 7.51 (s, 1H)	(C ₆ H ₆): -61.45	92
35	N(CH ₃) ₂	N(CH ₃) ₂	(CDCl ₃): 2.85 (s, 12H); 3.12 (s, 6H); 6.81 (s, 1H)	(C ₆ H ₆): -60.03	85
36			(Aceton-d ₆): 0.93 (m, 3H, CH ₃); 1.21, 1.58, 1.78 (m, 10H); 3.25 (m, 4H, CH ₂); 3.38 (m, 4H, CH ₂); 3.73 (m, 8H, CH ₂); 6.77 (s, 1H, NH); 7.64 (s, 1H)	(C ₆ H ₆): -60.48	81
37	-N(CH ₂) ₃ -N-	Cl			
38	-N(CH ₂) ₃ -N-	Cl			

B. Formulierungsbeispiele

- 5 a) Ein Stäubemittel wird erhalten, indem man 10 Gew.-% Teile Wirkstoff und 90 Gew.-% Teile Talkum als Inertstoff mischt und in einer Schlagmühle zerkleinert.
- b) Ein in Wasser leicht dispergierbares, benetzbares Pulver wird erhalten, indem man 25 Gew.-% Teile Wirkstoff, 65 Gew.-% Teile kaolinhaltigen Quarz als Inertstoff, 10 Gew.-% Teile ligninsulfonsaures Kalium und 1 Gew.-% Teil oleoethyltaurinsaures Natrium als Netz- und Dispergiemittel mischt und in einer Stiftmühle mahlt.
- 10 c) Ein in Wasser leicht dispergierbares Dispersionskonzentrat stellt man her, indem man 40 Gew.-% Teile Wirkstoff mit 7 Gew.-% Teilen eines Sulfobornsteinsäurehalbesters, 2 Gew.-% Teilen eines Ligninsulfonsäure-Natriumsalzes und 51 Gew.-% Teilen Wasser mischt und in einer Reibkugelmühle auf eine Feinheit von unter 5 Mikron vermahlt.
- 15 d) Ein emulgierbares Konzentrat läßt sich herstellen aus 15 Gew.-% Teilen Wirkstoff, 75 Gew.-% Teilen Cyclohexan als Lösungsmittel und 10 Gew.-% Teilen oxethyliertem Nonylphenol (10 EO) als Emulgator.
- 20 e) Ein Granulat läßt sich herstellen aus 2 bis 15 Gew.-% Teilen Wirkstoff und einem inerten Granulatträgermaterial wie Attapulgit, Binsgranulat und/oder Quarzsand. Zweckmäßigerweise verwendet man eine Suspension des Spritzpulvers aus Beispiel b) mit einem Feststoffanteil von 30 % und spritzt diese auf die Oberfläche eines Attapulgitgranulats, trocknet und vermischt innig. Dabei beträgt der Gewichtsanteil des Spritzpulvers ca. 5 % und der des inerten Trägermaterials ca. 95 % des fertigen Granulats.

C. Biologische Beispiele

Beispiel 1

- 5 Angekeimte Ackerbohnen-Samen (*Vicia faba*) mit Keimwurzeln wurden in mit Leitungswasser gefüllte Braunglasflaschen übertragen und anschließend mit ca. 100 schwarzen Bohnenblattläusen (*Aphis fabae*) belegt. Pflanzen und Blattläuse wurden dann für 5 Sekunden in eine wäßrige Lösung des zu prüfenden und formulierten Präparates getaucht. Nach dem Abtropfen wurden Pflanze und Tiere in einer Klimakammer gelagert (16 Stunden Licht/Tag, 25°C, 40-60% RF). Nach 3 und 6 Tagen Lagerung wurde die Wirkung des Präparates auf die Blattläuse festgestellt. Bei einer Konzentration von 300 ppm (bezogen auf den Gehalt an Wirkstoff) bewirkten die Präparate gemäß Beispiel Nr. 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 10, 13 und 28 eine 90-100%ige Mortalität der Blattläuse.
- 15

Beispiel 2

- Angekeimte Ackerbohnen-Samen (*Vicia faba*) mit Keimwurzeln wurden in mit Leitungswasser gefüllte Braunglasflaschen übertragen. Vier Milliliter einer wäßrigen Lösung des zu prüfenden und formulierten Präparates wurden in das Braunglasfläschchen hineininterpretiert. Anschließend wurde die Ackerbohne mit ca. 100 schwarzen Bohnenblattläusen (*Aphis fabae*) stark belegt. Pflanze und Blattläuse wurden dann in einer Klimakammer gelagert (16 Stunden Licht/Tag, 25°C, 40-60% RF). Nach 3 und 6 Tagen Lagerung wurde die wurzelsystemische Wirkung des Präparates auf die Blattläuse festgestellt. Bei einer Konzentration von 30 ppm (bezogen auf den Gehalt an Wirkstoff) bewirkten die Präparate gemäß Beispiel Nr. 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 10, 13 und 28 eine 90-100%ige Mortalität der Blattläuse durch wurzelsystemische Wirksamkeit.
- 20
- 25

Beispiel 3

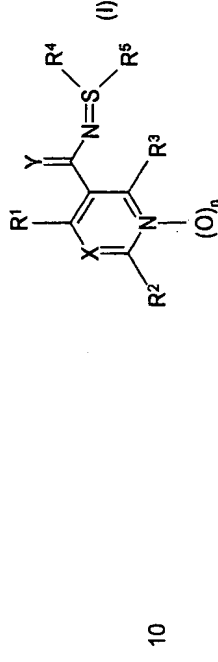
Buschbohnen wurden in mit Leitungswasser gefüllte Braunglasflaschen übertragen. Nach 5 Tagen wurden für 48 Stunden Adulte der weißen Fliege (*Trialeurodes vaporariorum*) zur Eiablage aufgesetzt. Danach wurden die Adulten entfernt und wäßrige Lösung des zu prüfenden und formulierten Präparates in das Braunglasfläschchen hineinpipettiert. Die besetzten Pflanzen wurden dann in einer Klimakammer gelagert (16 Stunden Licht/Tag, 25°C, 40-60% RF). Nach 12 Tagen Lagerung wurde die wurzelsystemische Wirkung des Präparates auf die Eier festgestellt. Bei einer Konzentration von 30 ppm (bezogen auf den Gehalt an Wirkstoff) bewirkten die Präparate gemäß Beispiel Nr. 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 und 8 eine 90-100%ige Mortalität der Blattläuse auf die Eier oder die Larven durch wurzelsystemische Wirksamkeit.

15 Beispiel 4

Reissämlinge wurden in mit Leitungswasser gefüllte Braunglasflaschen übertragen. Wenn die Wurzeln 5 - 6 cm lang waren, wurde wäßrige Lösung des zu prüfenden und formulierten Präparates in das Braunglasfläschchen hineinpipettiert. Anschließend wurde der Reis mit L3-Larven der Reiszikadenart *Nephotettix cincticeps* besetzt. Die besetzten Pflanzen wurden dann in einer Klimakammer gelagert (16 Stunden Licht/Tag, 25°C, 40-60% RF). Nach 4 Tagen Lagerung wurde die wurzelsystemische Wirkung des Präparates auf die Zikaden festgestellt. Bei einer Konzentration von 30 ppm (bezogen auf den Gehalt an Wirkstoff) bewirkten die Präparate gemäß Beispiel Nr. 2, 5 und 7 eine 90-100%ige Mortalität der Blattläuse auf die Zikaden durch wurzelsystemische Wirksamkeit.

Patentansprüche

5 1. Acylsulfimide der Formel (I) und deren Salze,



10

wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen haben:

15	X	ist CH oder N;
	Y	ist O oder S;
	n	0 oder 1;
	R ¹	ist C ₁ -C ₆ Haloalkyl;
	R ² , R ³	sind gleich oder verschiedenen H, Halogen oder eine verzweigte oder unverzweigte (C ₁ -C ₆) Alkylgruppe, wobei eine oder zwei CH ₂ -Gruppen durch -O- oder -S- oder -N(C ₁ -C ₆)-Alkyl ersetzt sein können, mit der Maßgabe, daß Heteroatome nicht benachbart sein dürfen;
	R ⁴ , R ⁵	sind gleich oder verschiedenen R ⁶ , -C(W)R ⁷ , -C(=NOR ⁷)R ⁷ , -C(=NNR ⁷)R ⁷ , -C(=W)OR ⁷ , -C(=W)NR ⁷ , -C(=W)NR ⁷ , -OC(=W)R ⁷ , -OC(=W)OR ⁷ , -NR ⁷ C(=W)R ⁷ , -N[C(=W)R ⁷] ₂ , -NR ⁷ C(=W)OR ⁷ , -C(=W)NR ⁷ -NR ⁷ , -C(=W)NR ⁷ -NR ⁷ [C(=W)R ⁷] ₂ , -NR ⁷ -C(=W)NR ⁷ , -NR ⁷ -NR ⁷ C(=W)R ⁷ , -NR ⁷ -N[C(=W)R ⁷] ₂ , -N[C(=W)R ⁷]-NR ⁷ , -NR ⁷ -NR ⁷ [C(=W)R ⁷] ₂ , -NR ⁷ -NR ⁷ [C(=W)NR ⁷] ₂ , -NR ⁷ [C(=W)NR ⁷] ₂ , -NR ⁷ [C(=NR ⁷)R ⁷], -NR ⁷ [C(=NR ⁷)NR ⁷] ₂ , -NR ⁷ [C(=NR ⁷)NR ⁷] ₂ , -O-NR ⁷ [C(=W)R ⁷], -SO ₂ NR ⁷ , -NR ⁷ SO ₂ R ⁷ , -SO ₂ OR ⁷ , -OSO ₂ R ⁷ , -OR ⁷ , -NR ⁷ , -SR ⁷ , -SiR ⁷ ₃ , -PR ⁷ ₂ , -P(=W)R ⁷ , -SOR ⁷ , -SO ₂ R ⁷ , -PW ₂ R ⁷ , -PW ₃ R ⁷ ;
20		
25		
30		

oder

- R^4 und R^5 bilden zusammen mit dem Schwefel, an den sie gebunden sind, ein drei- bis achtegliedriges, gesättigtes oder ungesättigtes, gegebenenfalls ein- oder mehrfach, substituiertes Ringsystem, das gegebenenfalls 1 bis 4 weitere Heteroatome enthält, wobei zwei oder mehrere der Substituenten gegebenenfalls ein oder mehrere weitere Ringsysteme bilden;
- W ist O oder S;
- 10 R^6 ist gleich oder verschieden (C_1-C_{20})-Alkyl, (C_2-C_{20})-Alkinyl, (C_3-C_6)-Cycloalkyl, (C_4-C_6)-Cycloalkenyl, (C_6-C_{10})-Cycloalkinyl, Aryl oder Heterocyclyl, wobei die genannten Reste gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiert sein können;
- R^7 ist gleich oder verschieden H oder R^6 .

15

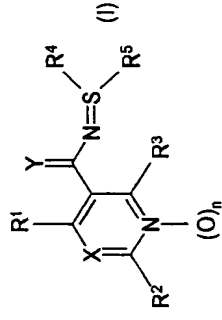
2. Acylsulfimide gemäß Anspruch 1, wobei
- X CH bedeutet.
- 20 3. Acylsulfimide gemäß Anspruch 1, wobei
- Y O bedeutet.
4. Acylsulfimide gemäß Anspruch 1, wobei
- n O ist.
- 25 5. Acylsulfimide gemäß Anspruch 1, wobei
- R^1 ein- oder mehrfach durch F und/oder Cl substituiertes (C_1-C_6)-Alkyl bedeutet.

6. Mittel mit insektizider, akarizider und/oder nematizider Wirkung, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einer Verbindung der Formel (I) nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4.
- 5 7. Mittel mit insektizider, akarizider und/oder nematizider Wirkung nach Anspruch 6 in Mischung mit Träger- und/oder oberflächenaktiven Stoffen.
8. Mittel nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß es einen weiteren Wirkstoff aus der Gruppe Akarizide, Fungizide, Herbizide, Insektizide, Nematizide oder wachstumsregulierende Stoffe enthält.
- 10 9. Verwendung einer Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 oder eines Mittels nach Anspruch 6 oder 7 zur Herstellung eines Tierarzneimittels.
- 15 10. Verfahren zur Bekämpfung von Schadinsekten, Acarina und Nematoden, dadurch gekennzeichnet, daß man eine wirksame Menge einer Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 oder eines Mittels nach einem oder mehreren der Ansprüche 6 bis 8 auf den Ort der gewünschten Wirkung appliziert.
- 20 11. Verfahren zum Schutz von Nutzpflanzen vor der unerwünschten Einwirkung durch Schadinsekten, Acarina und Nematoden, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine der Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 oder ein Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 6 bis 8 zur Behandlung des Nutzpflanzen-Saatgutes verwendet wird.
- 25 12. Verwendung von Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 oder eines Mittels nach einem oder mehreren der Ansprüche 6 bis 8 zur Bekämpfung von Schadinsekten, Acarina und Nematoden.
- 30

Zusammenfassung

- 5 Heterocyclische Acylsulfimine, Verfahren zu ihrer Herstellung, sie enthaltende Mittel und ihre Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel

Acylsulfimide der Formel (I)



15

wobei die Symbole und Indizes die in der Beschreibung angegebenen Bedeutungen haben,
eignen sich zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen.